

PAT-NO: JP409328616A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09328616 A  
TITLE: POLISHING AND PROTECTING AGENT  
PUBN-DATE: December 22, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
MATSUMOTO, MAKOTO  
URABE, TAKASHI  
TAMORI, KOJI  
KATO, MINORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOSHIBA SILICONE CO LTD	N/A
JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD	N/A

APPL-NO: JP08147202  
APPL-DATE: June 10, 1996

INT-CL (IPC): C08L083/10, C08L083/07

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polishing and protecting agent capable of forming a coated film excellent in water repellence, polishing effect, etc., on a leather product, containing a specific modified polyorganosiloxane-based emulsion.

SOLUTION: This composition contains an emulsion obtained by copolymerizing  
(B) 99-10 pts.wt. of a monomer component comprising (iii) 19.5-99.5wt.% of a  
(meth)acrylic acid 1-10C alkyl ester, (iv) 0.5-50wt.% of an ethylenic unsaturated carboxylic acid and (v) 0-80wt.% of another monomer copolymerizable  
with these compounds (the component (iii) + the component (iv) + the

component

(v) = 100wt.%) in the presence of (A) an aqueous dispersion of 1-90 pts.wt.

(calculated as a solid content) of a polyorganosiloxane-based polymer obtained

by subjecting (i) 80-99.98wt.% of an organosiloxane and 0.02-20wt.% of a graft

cross-linking agent containing both a group of the formula

(R<SP>2</SP> is H or

a 1-6C alkyl; (n) is an integer of 0-12) and an alkoxysilyl group (the

component (i) + the component (ii) = 100wt.%) to polycondensation (the

component A + the component B = 100 pts.wt.)

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1998-105223

DERWENT-WEEK: 199810

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Lustring and protecting agent for leather,  
wood or resin  
poly:organo:siloxane!  
unsaturated  
- contains emulsion of a modified  
produced from alkyl (meth)acrylate, ethylenic  
carboxylic acid and copolymerisable monomers

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON GOSEI GOMU KK[JAPS] , TOSHIBA SILICONE  
KK[TSIL]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0147202 (June 10, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 09328616 A</u>	December 22, 1997	N/A
013 C08L 083/10		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 09328616A	N/A	1996JP-0147202
June 10, 1996		

INT-CL (IPC): C08L083/07, C08L083/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09328616A

BASIC-ABSTRACT:

The agent contains an emulsion of a modified poly(organo-siloxane)  
produced  
from 99-10 pts.wt. of a monomer mixt. of 19.5-99.5 wt. % 1-10C alkyl  
(meth)acrylate, 0.5-50 wt. % ethylenic unsatd. carboxylic acid and  
the rest of  
copolymerisable monomers, in the presence of an aq. dispersion of 1-  
90 pts.  
wt. (as solid components) of poly(organo-siloxane), produced by  
polycondensing  
80-99.98 wt. % organo-siloxane and the rest of a graft crosslinking  
agent.

USE - Lustring of the products of leathers, woods, rubbers or resins.

ADVANTAGE - The agent gives durable water resistant, water repellent, non-staining and lustrous mouldings.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: LUSTRE PROTECT AGENT LEATHER WOOD RESIN CONTAIN EMULSION  
MODIFIED

POLY ORGANO POLYSILOXANE PRODUCE ALKYL METHO ACRYLATE  
ETHYLENIC  
UNSATURATED CARBOXYLIC ACID COPOLYMERISE MONOMER

ADDL-INDEXING-TERMS:  
METHACRYLATE

DERWENT-CLASS: A13 A14 A26

CPI-CODES: A04-F04; A04-F06E7; A07-B; A08-D; A10-C03B; A10-D; A12-B06;  
A12-B07; A12-B09;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G0340\*R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63  
F41 F89 D11 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 ; G0760\*R  
G0022

D01 D51 D53 E00 D60 F37 F35 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; M9999  
M2073 ; A999 A782 ; A999 A157\*R ; S9999 S1434 ; H0033 H0011 ;

P0088

Polymer Index [1.2]

018 ; G0384\*R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63  
F41 F89 D11 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 ; G0760\*R G0022  
D01 D51 D53 E00 D60 F37 F35 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; M9999  
M2073 ; A999 A782 ; A999 A157\*R ; S9999 S1434 ; H0033 H0011 ;

P0088

Polymer Index [1.3]

018 ; R01130 G0351 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26  
D51

D53 D58 D63 D87 F41 F89 ; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11  
D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89 ; R00708 G0102 G0022 D01  
D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 ; R00446 G0282 G0271  
G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35 H0215 ;  
H0033 H0011 ; S9999 S1434 ; A999 A782 ; A999 A157\*R ; M9999 M2073  
; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; P1741 ; P0088

Polymer Index [1.4]

018 ; R07702 G2299 G2266 D01 D23 D22 D31 D37 D40 D46 D50 D77 D88  
F81 F86 Si 4A ; G2288 G2277 G2266 D01 Si 4A D11 D10 D12 D19 D18  
D76 D31 D53 D51 D58 D91 F86 F87 H0215 ; H0022 H0011 ; P0055 ;

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平9-328616

(43)公開日 平成9年(1997)12月22日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/10	L R Y		C 0 8 L 83/10	L R Y
83/07	L R Q		83/07	L R Q

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平8-147202

(22)出願日 平成8年(1996)6月10日

(71)出願人 000221111

東芝シリコン株式会社

東京都港区六本木6丁目2番31号

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 松本 誠

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シ

リコン株式会社内

(72)発明者 占部 孝

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シ

リコン株式会社内

(74)代理人 弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 艶出し保護剤

(57)【要約】

【課題】 皮革製品、木製品、ゴム製品、合成樹脂製品等に対して耐水性、撥水性、耐汚染性および艶出し効果を長期間にわたって付与することを可能にした艶出し保護剤が求められている。

【解決手段】 (A) (a)オルガノシロキサン80～99.98重量%に、(b)グラフト交叉剤0.02～20重量%(ただし、(a)+(b)=100重量%)を重縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体1～90重量部(固形分換算)の水性分散体の存在下に、(B) (c)アルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル19.5～99.5重量%、(d)エチレン系不飽和カルボン酸0.5～50重量%、および(e)これらと共重合可能な他の単量体0～80重量%(ただし、(c)+(d)+(e)=100重量%)からなる単量体成分99～10重量部(ただし、(A)成分+(B)成分=100重量部)を重合させてなる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有する艶出し保護剤である。

## 【特許請求の範囲】

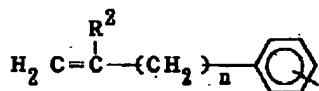
【請求項1】 (A) (a)オルガノシロキサン80～99.98重量%に、(b)グラフト交叉剤0.02～20重量%(ただし、(a)+(b)=100重量%)を重縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体1～90重量部(固形分換算)の水性分散体の存在下に、

(B) (c)アルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル19.5～99.5重量%、(d)エチレン系不飽和カルボン酸0.5～50重量%、および(e)これらと共重合可能な他の単量体0～80重量%(ただし、(c)+(d)+(e)=100重量%)からなる単量体成分99～10重量部(ただし、(A)成分+(B)成分=100重量部)を重合させてなる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有することを特徴とする塗出し保護剤。

【請求項2】 請求項1記載の塗出し保護剤において、前記(b)グラフト交叉剤は

## 【化1】

一般式：



(式中、 $\text{R}^2$ は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を、 $n$ は0～12の整数を示す)

で表される不飽和基とアルコキシシリル基を共に有する化合物であることを特徴とする塗出し保護剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、皮革製品、木製品、ゴム製品、合成樹脂製品等に耐水性、撥水性、耐汚染性、塗出し効果等を長期間にわたって付与することができる塗出し保護剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、靴やバック等の皮革製品、タンスやサイドボードのような家具類等の木製品、自動車や自転車のタイヤ等のゴム製品、パソコンのハウジング等の合成樹脂製品の塗出し剤として、ジメチルシリコンオイルを含有する水性組成物が知られており、その改良法も種々提案されている。例えば、ジメチルシリコンオイルを、ひまし油等の天然油、あるいはポリエチレングリコール、グリセリン等のポリオール類と併用し、界面活性剤で乳化して水性化した種々の組成物が開発されている。

【0003】しかしながら、従来の水性塗出し剤においては、ジメチルシリコンオイルと上記したような他成分との相溶性に欠けることから、仕上りが不均一になりやすく、また深みや透明感に欠けるというような問題があった。また、タイヤ等の屋外に晒される物品に対して処理を施した場合には、雨等により洗い落とされ易いため、付与される耐水性・撥水性や塗出し効果は一時的なもので持続性がないという欠点があった。さらに、屋内

にて使用する物品に処理した場合には、ある程度の期間中塗出し効果は持続するものの、ほこりやタバコのヤニ等が付着しやすい等、汚染されやすいという問題もあった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来のシリコンオイル系水性塗出し剤においては、仕上りの均一性や深み、透明感等を高めることが課題とされていた。また、屋外に晒される物品に処理した場合に、付与した耐水性・撥水性や塗出し効果を長期間にわたって持続させ、加えて屋内にて使用する物品に処理した場合に、ほこりやタバコのヤニ等の付着を防止することが課題とされている。

【0005】本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、皮革製品、木製品、ゴム製品、合成樹脂製品等に対して耐水性、撥水性、耐汚染性および塗出し効果を長期間にわたって付与することを可能にした塗出し保護剤を提供することを目的としている。

## 【0006】

20 【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた結果、オルガノシロキサンとグラフト交叉剤とを重縮合して得たポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体の存在下に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルやエチレン系不飽和カルボン酸等の単量体成分を重合して得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有した塗出し保護剤が、皮革製品、木製品、ゴム製品、合成樹脂製品等に対して耐水性、撥水性、耐汚染性、塗出し効果等に優れた皮膜を形成し、しかもこれらの特性が長期間にわたって持続することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明の塗出し保護剤は、

(A) (a)オルガノシロキサン80～99.98重量%に、(b)グラフト交叉剤0.02～20重量%(ただし、(a)+(b)=100重量%)を重縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体1～90重量部(固形分換算)の水性分散体の存在下に、

(B) (c)アルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル19.5～99.5重量%、(d)エチレン系不飽和カルボン酸0.5～50重量%、および(e)これらと共重合可能な他の単量体0～80重量%(ただし、(c)+(d)+(e)=100重量%)からなる単量体成分99～10重量部(ただし、(A)成分+(B)成分=100重量部)を重合させてなる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有することを特徴としている。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0009】本発明の変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの一方の出発成分となる

3

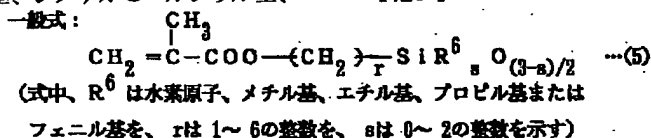
(A) ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体は、(a)オルガノシロキサンと(b)グラフト交叉剤とを重縮合することにより得られるものである。

【0010】上記(a)成分のオルガノシロキサンとしては、例えば

一般式： $R^1 \cdot SiO_{(4-n)/2}$  .....(1)

(式中、 $R^1$  は非置換または置換の1価の炭化水素基を、 $n$ は0~3の整数を示す)で表される構造単位を有するものが挙げられ、直鎖状、分岐状および環状構造のいずれであってもよいが、特に環状構造を有するオルガノシロキサンを使用することが好ましい。このオルガノシロキサンの有する非置換または置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、およびそれらをハロゲン原子またはシアノ基で置換した置換炭化水素基等を挙げることができる。

【0011】上記した(a)オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン等の環状化合物のほかに、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。なお、このオルガノシロキサンは、予め縮合(重縮合)された、例えばポリスチレン換算の重量平均分子量が500~10000程度のポリオルガノシロキサンであってもよい。また、(a)オルガノシロキサンとしてそのようなポリオルガノシロキサンを用いる場合、その分子鎖末端は例えば水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、\*



で表されるグラフト交叉剤。具体例；3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン。

【0015】上述した(i)~(iv)のグラフト交叉剤のうち、特に上記(i)の(2)式で表される不飽和基とアルコキシシリル基とを合せ持つ化合物が好ましく用いられる。これは、(i)のグラフト交叉剤を用いることでグラフト率の高いポリオルガノシロキサン系重合体得られ、従って特性が一段と優れた塗出し保護剤が得られるためである。(i)のグラフト交叉剤についてさらに詳述すると、上記(2)式の $R^2$ は水素原子または炭素数1~6のアルキル基であるが、特に水素原子または炭素数1~2のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは水素原子またはメチル基である。また、 $n$ は0~12の整数であり、より好ましくは0である。

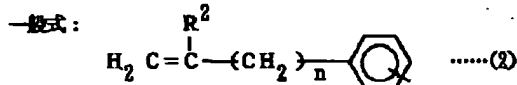
【0016】このような(i)のグラフト交叉剤の具体例としては、*p*-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、※50

4

\*メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基等で封鎖されていてもよい。また、(b)成分のグラフト交叉剤としては、例えば以下に示す(i)~(iv)のものを挙げることができる。

【0012】(i)

【化2】



(式中、 $R^2$  は水素原子または炭素数1~6のアルキル基を、 $n$ は0~12の整数を示す)

で表される不飽和基と、アルコキシシリル基とを合せ持つ化合物からなるグラフト交叉剤。

【0013】

(ii) 一般式： $R^3 \cdot SiO_{(3-p)/2}$  .....(3)

(式中、 $R^3$  はビニル基またはアリル基を、 $p$ は0~2の整数を示す)で表されるグラフト交叉剤。具体例；ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン。

(iii) 一般式： $HSR^4 \cdot SiR^5 \cdot O_{(3-q)/2}$  .....(4)

(式中、 $R^4$  は炭素数1~18の2価または3価の飽和脂肪族炭化水素基を、 $R^5$ は炭素数1~16の脂肪族不飽和基を含まない1価の炭化水素基を、 $q$ は0~2の整数を示す)で表されるグラフト交叉剤。具体例；3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン。

【0014】(iv)

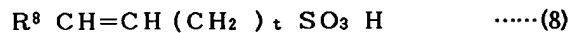
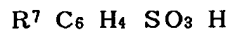
【化3】

※ 2-(*m*-ビニルフェニル) エチルメチルジメトキシシラン、1-(*m*-ビニルフェニル) メチルジメチルイソプロポキシシラン、2-(*p*-ビニルフェニル) エチルメチルジメトキシシラン、3-(*p*-ビニルフェノキシ) プロピルメチルジエトキシシラン、3-(*p*-ビニルベンゾイロキシ) プロピルメチルジメトキシシラン、1-(*o*-ビニルフェニル)-1,1,2-トリメチル-2,2-ジメトキシジシラン、1-(*p*-ビニルフェニル)-1,1-ジフェニル-3-エチル-3,3-ジエトキシジシロキサン、*m*-ビニルフェニル-3-(トリエトキシシリル) プロピル] ジフェニルシラン、[3-(*p*-イソプロペニルベンゾイルアミノ) プロピル] フェニルジプロポキシシラン等を挙げることができ、これらの化合物を単独で用いるほか、2種以上の化合物の混合物を使用することもできる。これらの中でも、*p*-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(*p*-ビニルフェニル) エチルメチルジメトキシシラン、3-(*p*-ビニルベンゾイロ

キシ) プロピルメチルジメトキシシランの使用が好ましく、特にp-ビニルフェニルメチルジメトキシシランの使用が好ましい。

【0017】上述した (b) グラフト交叉剤の使用割合は、(a) 成分と (b) 成分の合計量中の0.02~20重量%とする。グラフト交叉剤の使用割合が0.02重量%未満では、得られる (A) ポリオルガノシロキサン系重合体と、後に詳述する (B) 単量体成分とのグラフト重合において高いグラフト率が得られず、その結果として皮膜として十分な強度や密着力が得られない。一方、グラフト交叉剤の割合が20重量%を超えると、グラフト率は増大するが、グラフト交叉剤の増加と共に重合体が低分子量となり、その結果として例えば皮膜としての十分な強度が得られない。(b) グラフト交叉剤の使用割合は 0.1~10重量%とすることがより好ましく、さらに好ましくは 0.5~5重量%である。

【0018】(A) 成分のポリオルガノシロキサン系重合体の水分分散体は、例えば以下のようにして製造することができる。まず、はじめにアニオン系界面活性剤やカチオン系界面活性剤等の界面活性剤と、必要に応じて水酸化カリウム等の触媒成分とを水に溶解し、ここに上記した (a) オルガノシロキサンと (b) グラフト交叉剤を\*



(式中、 $R^7$  は炭素数 6~30の 1価の脂肪族炭化水素基を、 $R^8$  は炭素数 1~30の 1価の脂肪族炭化水素基を示し、 $t$  および  $u$  はそれぞれ化合物中の全炭素数が 6~30となるような整数を示す)

ここで、(6)式および(7)式中の $R^7$  は炭素数 6~30、より好ましくは 6~18の 1価の脂肪族炭化水素基であり、例えばヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアシル基、ミリスル基、オレイル基、ノネニル基、オクチニル基、フィチル基、ペンタデカジエニル基等を挙げることができる。また、(8)式および(9)式中の $R^8$  は炭素数 1~30、より好ましくは 6~18の 1価の脂肪族炭化水素基であり、例えば $R^7$  と同様の 1価の脂肪族炭化水素基を挙げることができる。

【0022】(6)式または(7)式で表されるアニオン系界面活性剤としては、具体的にはヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、オレイルサルフェート、セチルサルフェート等を挙げることができる。また、(8)式で表されるアニオン系界面活性剤としては、例えばテトラデセンスルホン酸が、(9)式で表されるアニオン系界面活性剤としては、ヒドロキシテトラデカンスルホン酸が挙げられる。

【0023】さらに、触媒作用の弱いアニオン系界面活

\* 攪拌しながら添加する。

【0019】これをホモミキサー、コロイドミルあるいはラインミキサー等の乳化機を用いて粗乳化し、さらに加圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザー等の乳化機を通して乳化することによりエマルジョンを得る。そして、第1の反応工程として、このエマルジョンを 343~363Kで 1~15時間保持し、次に第2の反応工程として、273~313Kで 1~500時間保持することにより乳化重合を進め、ポリオルガノシロキサン系重合体が所望の重合度に到達した段階で重合を停止する。重合の停止に際し、界面活性剤としてアニオン系界面活性剤を用いた場合にはアルカリ性物質を加えて中和し、またカチオン系界面活性剤を用いた場合には酸性物質を加えて中和することにより重合を停止する。

【0020】上述した (A) ポリオルガノシロキサン系重合体の製造において、アニオン系界面活性剤としては、下記の (6)式で表される脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、(7)式で表される脂肪族水素サルフェート類、または (8)式で表される不飽和脂肪族スルホン酸と (9)式で表される水酸化脂肪族スルホン酸の混合物が好適に使用される。

【0021】



※性剤も、重合触媒と併用することを使用することができる。そのようなアニオン系界面活性剤としては、上記(6)式で表される脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、(7)式で表される脂肪族水素サルフェート類、または(8)式で表される不飽和脂肪族スルホン酸と(9)式で表される水酸化脂肪族スルホン酸との混合物のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられ、具体的にはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム、ナトリウムラウリルサルフェート、アンモニウムラウリルサルフェート、トリエタノールアミンラウリルサルフェート、テトラデセンスルホン酸ナトリウム、ヒドロキシテトラデカンスルホン酸ナトリウム等を挙げることができる。

【0024】また、上記(6)式または(7)式で表されるアニオン系界面活性剤以外にも、例えばポリオキシエチレン(4)ラウリルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(13)セチルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(6)ステアシルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(4)ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(4)オクチルフェニルエーテル硫酸アンモニウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルまたはその塩、ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレン(3)ステアシルエーテルカルボン酸、ポリオキ

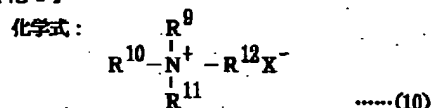


シエチレン(6)ラウリルエーテルカルボン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(6) オクチルエーテルカルボン酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸エステルまたはその塩等の 1種または 2種以上を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0025】なお、上記アニオン系界面活性剤と併用する重合触媒としては、通常、低分子量オルガノシロキサン重合触媒として使用される脂肪酸置換ベンゼンスルホン酸、脂肪酸水素サルフェート類、不飽和脂肪酸スルホン酸と水酸化脂肪酸スルホン酸の混合物、塩素、硫酸、リン酸等の酸性触媒が好適に用いられるが、これらに限定されるものではなく、水の存在下で低分子量オルガノシロキサンを重合させることができる触媒であれば、いずれの触媒も使用することができる。

【0026】上述したようなアニオン系界面活性剤の使用量は、(a)成分と(b)成分の合計量 100重量部に対して 0.5~20重量部とすることが好ましく、特に 0.5~10重量部とすることが望ましい。アニオン系界面活性剤の使用量が 0.5重量部未満では、得られるエマルジョンの安定性が悪く分離するおそれがあり、一方20重量部を超えると、エマルジョンが増粘して流動性が悪くなる場合がある。また、重合触媒を併用する場合、その使用量は特に限定されないが、(a)成分と(b)成分の合計量 100重量部に対して 0.05~10重量部とすることが好ましい。さらにこのとき、水の使用量は(a)成分と(b)成分の合計量 100重量部に対して、通常50~500重量部、より好ましくは 100~300重量部とする。

【0027】また、(A)ポリオルガノシロキサン系重合体の製造において、カチオン系界面活性剤としては、



(式中、 $\text{R}^9$  は炭素数 6以上の 1価の脂肪酸炭化水素基を、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$  および  $\text{R}^{12}$  はそれぞれ 1価の有機基を、 $\text{X}$  は水酸基、塩素原子または臭素原子を示す)

で表される第四級アンモニウム塩系界面活性剤が好適である。

【0028】ここで、 $\text{R}^9$  は炭素数 6以上、好ましくは 8~18の脂肪酸炭化水素基であり、例えばヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアリル基、ミリスル基、オレイル基、ヘキサデシル基、ノニル基、オクチニル基、フィチル基、ペンタデカジエニル基等が挙げられる。また、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  はそれぞれ同種または異種の 1価の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、キシニル基、ナフチル基等のアリール基、シクロヘキシル基等の

シクロアルキル基等が挙げられる。

【0029】このような第四級アンモニウム塩系界面活性剤としては、具体的にはラウリルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ステアリルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジオクチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジステアリルジメチルアンモニウムヒドロキシド、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ジココイルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム等が挙げられ、これらの 1種または 2種以上の混合物を用いることができる。

【0030】なお、このようなカチオン系界面活性剤は触媒作用が弱いので、重合触媒と併用することが好ましい。カチオン系界面活性剤と併用される重合触媒としては、通常低分子量オルガノシロキサンの重合触媒として使用される、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物を挙げることができる。

【0031】カチオン系界面活性剤の使用量は、(a)成分と(b)成分の合計量 100重量部に対して 0.5~50重量部とすることが好ましく、特に 1~20重量部とすることが望ましい。カチオン系界面活性剤の使用量が 0.5重量部未満では、得られるエマルジョンのカチオン性が不十分であり、かつエマルジョンの安定性が悪くて分離するおそれがあり、一方50重量部を超えるエマルジョンが増粘して流動性がなくなる場合がある。また、重合触媒を併用する場合、重合触媒の使用量は特に限定されないが、(a)成分と(b)成分の合計量 100重量部に対して 0.05~10重量部とすることが好ましい。

【0032】さらに、上述した乳化重合により得られる(A)ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体、および最終的に得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの安定性を向上させるために、ノニオン系界面活性剤を本発明の目的を損わない範囲で上記した界面活性剤と併用してもよく、このノニオン系界面活性剤は乳化重合前または乳化重合後のいずれで使用してもよい。

【0033】このようなノニオン系界面活性剤としては、HLB(親水性親油性バランス)が 6~20のものを使用することが好ましい。そのようなノニオン系界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレン(6)ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン(7)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(20)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(3)オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン(18)ノニルフェニルエーテル、モノステアリン酸ポリエチレングリコール(E014)、ジステアリン酸ポリエチレングリコール(E080)、ポリオキシエチレン(20)硬化ヒマシ油、モノラウリン酸ポリオキシエチレン(20)ソル

ビタン、モノバルミチン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレン(6)ソルビタン、トリオレイン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、テトラオレイン酸ポリオキシエチレン(40)ソルビット、モノオレイン酸ポリオキシエチレン(15)グリセリル、モノステアリン酸ポリオキシエチレン(15)グリセリル、モノバルミチン酸ソルビタン、ポリオキシエチレン(10)ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン(10)フィトステロール、ポリオキシエチレン(10)ポリオキシプロピレン(4)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(5)ステアリルアミン、ポリオキシエチレン(8)ステアリルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレン(5)セチルエーテルリン酸ナトリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】このようなノニオン系界面活性剤の使用量は、乳化重合前に併用する場合には上記したアニオン系またはカチオン系の界面活性剤 100重量部に対して 0~500重量部とすることが好ましい。ノニオン系界面活性剤の使用量が 500重量部を超えると、重合触媒としての活性を損うので好ましくない。

【0035】上述したような乳化重合により得られる(A)ポリオルガノシロキサン系重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は 30000~1000000の範囲とすることが好ましい。(A)ポリオルガノシロキサン系重合体のポリスチレン換算重量平均分子量が 30000未満では、得られる皮膜の強度が不十分となるおそれがあり、一方 1000000を超えると皮膜の密着性が低下するおそれがある。より好ましくは 50000~300000の範囲である。

【0036】本発明の艶出し保護剤に含有される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンは、上記のようにして得た(A)ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体の存在下に、(c)アルキル基の炭素数が 1~10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル(アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステル)、(d)エチレン系不飽和カルボン酸、および(e)これらと共重合可能な他の単量体からなる単量体成分(B)を重合することによって得られる。

【0037】ここで、(B)単量体成分のうちの(c)アルキル基の炭素数が 1~10の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸i-アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸i-ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0038】これらの(c)(メタ)アクリル酸アルキル

エステルは、1種単独で用いてもよいし、また 2種以上を併用することもできる。この(c)(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、得られるエマルジョンに弾性、強度、密着力を与えるために必須の成分であり、その配合割合は(B)単量体成分中の 19.5~99.5重量%の範囲とする。(c)成分の配合割合が 19.5重量%未満では弾性や強度に劣り、一方 99.5重量%を超えると重合系の安定性が劣り、また皮膜の密着力等も低下する。(c)成分の配合割合は 30~99重量%の範囲とすることがより好ましく、さらに好ましくは 40~98重量%の範囲である。

【0039】また、(B)単量体成分のうちの(d)エチレン系不飽和カルボン酸としては、例えばイタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸等が挙げられ、特に(メタ)アクリル酸の使用が好ましい。これら(d)エチレン系不飽和カルボン酸は、1種単独で用いてもよいし、また 2種以上を併用することもできる。この(d)エチレン系不飽和カルボン酸は、得られるエマルジョンの安定性と耐水性および親水性のバランスを高水準に保つために必須の成分であり、その配合割合は(B)単量体成分中の 0.5~50重量%の範囲とする。(d)成分の配合割合が 0.5重量%未満では、得られるエマルジョンの安定性が低下し、一方 50重量%を超えると耐水性および親水性に劣るものとなる。(d)成分の配合割合は 0.5~30重量%の範囲とすることがより好ましい。

【0040】さらに、(c)成分や(d)成分と共重合可能な他の単量体(e)としては、例えば 1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1,3-ブタジエン等の脂肪族共役ジエン；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のエチレン性不飽和カルボン酸のアルキルアミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル；エチレン系不飽和ジカルボン酸の酸無水物、モノアルキルエステル、モノアミド類；アミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ブチルアミノエチルアクリレート等のエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルエステル；アミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、メチルアミノプロピルメタクリルアミド等のエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド；(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロルアクリロニトリル等のシアン化ビニル系化合物；グリシジル(メタ)アクリレート等の不飽和脂肪族グリシジルエステル等を挙げることができ、好ましくは 1,3-ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、 $\alpha$ -メチルスチレン等である。

【0041】これらの(e)共重合可能な他の単量体は、1種単独で用いてもよいし、また 2種以上を併用することもできる。(e)共重合可能な他の単量体の使用量は、(B)単量体成分中の 0~80重量%の範囲とする。(e)

成分の配合割合が80重量%を超えると造膜性の低下、成膜後の変色、皮膜の収縮等の問題が生じる。(e)成分の配合割合は20~60重量%の範囲とすることがより好ましい。

【0042】(A)成分のポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体の存在下で、(B)成分の単量体成分を重合する際の仕込み組成は、(A)成分量を固形分換算で1~90重量部の範囲とし、(B)成分量を99~10重量部の範囲とする。ただし、(A)成分(固形分換算)と(B)成分との合計量が100重量部となるようにする。(A)成分の固形分換算量が1重量部未満では、十分な耐水性・撓水性、耐汚染性、艶出し効果が得られず、一方90重量部を超えると皮膜としての十分な強度が得られず、また成膜性も悪化する。(A)成分量(固形分換算)は5~80重量部の範囲とすることが、また

(B)成分量は95~20重量部の範囲とすることがより好ましく、このような範囲とすることでより良好な耐水性・撓水性、耐汚染性、艶出し効果、皮膜強度等が得られる。

【0043】本発明の艶出し保護剤に含有される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンは、(A)ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体に、(B)単量体成分を通常のラジカル重合法によりグラフト重合することによって得られる。なお、得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを構成する重合体(グラフト共重合体のほか、グラフトされていない(共)重合体を含む)のグラフト率は、通常5%以上、好ましくは10%以上、さらに好ましくは30%以上である。このように、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを構成する重合体のグラフト率が高いと、グラフト共重合体とグラフトしなかった(共)重合体との間の界面接着力が増大し、成膜時に皮膜として十分な強度が得られる。

【0044】ここで、ラジカル重合開始剤としては、例えばクメンハイドロパーオキシド、ジソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド等の有機ハイドロパーオキシド類からなる酸化剤と、含糖ピロリン酸鉄処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸鉄処方/スルホキシレート処方の混合処方等の還元剤との組み合わせによるレドックス系の開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2-カルバモイルアザイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の有機過酸化物等を挙げることができる。特に、レドックス系の開始剤を使用することが好ましい。これらのラジカル重合開始剤の使用量は、(B)単量体成分100重量部に対して通常0.05~5重量部程度であり、好ましくは0.1~2重量部程度である。

【0045】このときのラジカル重合は、乳化重合によ

って実施することが好ましい。乳化重合に際しては、上記したラジカル重合開始剤、界面活性剤、連鎖移動剤等が使用される。ここで、界面活性剤としては、前述したアニオン系、カチオン系およびノニオン系の界面活性剤の1種または2種以上を使用することができる。界面活性剤の使用量は、(B)単量体成分に対して通常0.1~10重量%であり、好ましくは0.1~5重量%程度である。連鎖移動剤としては、t-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化合物が挙げられ、

(B)単量体成分に対して通常0.02~1重量%程度の量で使用される。

【0046】また、乳化重合に際しては、上記したラジカル重合開始剤、界面活性剤、連鎖移動剤等のほかに、必要に応じて各種電解質、pH調整剤等を併用してもよい。そして、(B)単量体成分100重量部に対して、通常100~500重量部の水と、上記したラジカル重合開始剤、界面活性剤、連鎖移動剤等、さらに必要に応じて各種電解質、pH調整剤等を上記した範囲内の量で使用し、例えば重合温度278~373K(好ましくは323~363K)、重合時間0.1~10時間程度の条件で乳化重合される。なお、この乳化重合は、(a)オルガノシロキサンと(b)グラフト交叉剤との重縮合により得られる(A)ポリオルガノシロキサン系重合体を含有する水性分散体に、(B)単量体成分と、ラジカル重合開始剤等を直接加えることによって実施することが好ましい。(B)単量体成分における(c)~(e)の各成分の添加方法は、特に制限されるものではなく、一括添加法、連続添加法、あるいは分割添加法等の任意の方法を採ることができる。

【0047】またさらに、本発明に含有される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを得るに際して、シード重合を採用する場合には、(A)ポリオルガノシロキサン系重合体をシード粒子とし、これに(B)単量体成分を加えて乳化重合すればよい。

【0048】以上のようにして得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンのポリスチレン換算重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、50000~2000000の範囲とすることが好ましく、さらに好ましくは100000~800000の範囲である。変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンのポリスチレン換算重量平均分子量が50000未満では、皮膜の弾性や強度が不十分となり、一方2000000を超えると皮膜の密着力が低下するので好ましくない。また、得られるエマルジョンの重合転化率(反応率)は99.5%以上とすることが好ましい。

【0049】また、本発明の艶出し保護剤に含有される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンにおいては、皮膜に優れた強度や耐汚染性等を付与するために、エマルジョンを構成する重合体(グラフト共重合体およびグラフトされていない(共)重合体を含む)の示差熱

分析計により測定されるガラス転移温度の最も高い値を、353K以下とすることが好ましく、さらに好ましくは213~333Kの範囲とすることである。この重合体のガラス転移温度は、(B)単量体成分中の各単量体組成を調整することによって、適宜決定することができる。

【0050】また、この変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの粒子径は、30~800nm、より好ましくは50~600nmの粒子が、全粒子の80重量%以上を占めるような粒子径分布を持つようにすることが望ましい。粒子径分布がこのような範囲にあるようにすると、造膜性に優れる上に、系の安定性が保たれ、かつ物性のバランスがとれるという効果がある。なお、この変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの粒子径の調整は、界面活性剤の量、重合温度等を調整することにより容易に実施することができる。さらに、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの固形分濃度は、通常20~70重量%とし、好ましくは30~60重量%とする。

【0051】本発明の艶出し保護剤は、上述した変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有していればよく、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョン単独で、あるいは必要に応じて本発明の目的を損わない範囲で、任意の材料を任意の割合で添加することにより得られる。このような添加成分としては、以下に示すような各種化合物等が挙げられ、それらの1種または2種以上を0~99.9重量%の割合で添加することができる。添加成分を使用する場合、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンによる耐水性、撓水性、耐汚染性、艶出し効果等を十分に得るために、添加成分の使用割合は95重量%以下とすることがより好ましい。

【0052】上述した艶出し保護剤に添加する成分としては、例えばトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロポキシ)シラン等のシラン化合物、並びにこれらの1種または2種以上の部分加水分解物；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、4-エテニルフェニルトリメトキシシラン等の有機官能基含有シラン化合物、並びにこれらの1種または2種以上の部分加水分解物あるいは反応混合物；3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、3-メルカプトプロピル基、ビニル基、3-メタクリロキシプロピル基、4-エテニルフェニル基等の含有する有機官能基含有ポリジメチルシロキサンおよびこれらの反応混合物；上記した有機官能基含有シラン化合物と有機官能

基含有ポリジメチルシロキサンのと反応混合物；上記した特定の有機官能基を含有していない分子鎖末端がアルキル基や水酸基等で封止された直鎖状または分岐状のポリオルガノシロキサン等が挙げられる。また、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、オクチル酸鉄、オクチル酸亜鉛等の有機酸金属塩；カオリン、タルク、ケイ石、ケイ藻土、バーライト、炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、含水ケイ酸、酸化クロム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化マグネシウム、フッ化カルシウム、ベントナイト、モンモリロナイト、シラスパルーン、マイカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、ダイヤモンド、ガラス、セラミック、ポリオレフィンパウダ、ナイロンパウダ、ポリスチレンパウダ、セルローズパウダ、テフロンパウダ、高級脂肪酸ビスアמיד、高級脂肪酸金属石鹸、アミノ酸系パウダ、シリコン系パウダ、その他合成樹脂パウダ；流動パラフィン、ワセリン、固形パラフィン、スクワランおよびオレフィンオリゴマー等の炭化水素；イソプロピルパルミテート、ステアリルステアレート、ミリスチン酸オクチルドデシル、2-エチルヘキサン酸トリグリセリド等のエステル；ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール；パラミチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸等を添加することもできる。

【0053】さらに、モルホリン、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチルアミノエタノール、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂等の完全アルキル型メチル化メラミン樹脂、部分アルキル型メチル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化尿素樹脂等のアミン化合物；エチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ポリグリシジルエーテル、ジグリセリン・ポリグリシジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルまたはビスフェノールA・ジグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、あるいはp-オキシ安息香酸のグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエーテルまたはヘキサヒドロフタル酸・ジグリシジルエーテル、さらにはヒダントイン環含有エポキシ樹脂、側鎖にエポキシ基を有するビニル系重合体等のエポキシ化合物等を添加してもよい。

【0054】またさらに、トリレンジイソシアネート、並びにその水素添加物およびアダクト、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびその水素添加物、トリフェニルメタントリイソシアネートおよびその水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびその水素添加物、イソホロンジイソシアネ

ート、ジアニシジンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、イソシアネート基をブロック化したブロック化ポリイソシアネート等のイソシアネート化合物；トリス-2,4,6-(1-アジリジニル)-1,3,5-トリアジン、トリス[1-(2-メチル)アジリジニル]ホスフィンオキシド、ヘキサ[1-(2-メチル)アジリジニル]トリホスファトリアジン等のアジリジン化合物；シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等のヒドラジン化合物；グリオキザール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂のような樹脂加工剤；エタノール等の溶剤；水；前述した各種界面活性剤等も、添加成分として挙げることができる。その他に、粘度調整剤、pH調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防錆剤、香料、着色剤等の添加剤を、必要に応じて配合してもよい。

【0055】本発明の艶出し保護剤に、上述したような各種成分を添加するには、前述した変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンと他の任意成分とを単に均一に混合するか、あるいは変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョン以外の成分を、予めホモジナイザー、コロイドミル、ラインキサー等の乳化機により乳化したり、攪拌機により均一に混合しておき、これに変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを添加すればよい。

【0056】なお、本発明の艶出し保護剤の使用対象となる基材としては、ブーツ、紳士・婦人靴、ハンドバック、旅行カバン、学生カバン、ランドセル、ゴルフバック等の天然あるいは人工皮革製品；タンス、書棚、食器棚、サイドボード、テーブル、椅子、座卓等の木製品；天然ゴム、EPDM、SBR、クロロプレンゴム、イソプレン-イソブチレンゴム、ニトリルゴム等によって構成されたタイヤ、長靴等のゴム製品；ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ABS樹脂、AES樹脂、MBS樹脂、AAS樹脂、PVC樹脂、PC樹脂、エポキシ樹脂等によって構成あるいは塗装されたパソコンやテレビのハウジング、掃除機、冷蔵庫、洗濯機等の合成樹脂製品または合成樹脂塗装製品が挙げられる。

【0057】また、各種基材への塗布・処理方法としては、本発明の艶出し保護剤をハケ塗り、スプレーコート、ロールコート、ディップコート、ナイフコート等の方法により塗布した後、必要により軽く引き伸ばしたり、拭き上げたりしてから、室温あるいは加温乾燥により皮膚の硬化を行えばよい。なお、この際の硬化皮膚の膜厚は0.1~50 $\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましく、より好ましくは0.5~15 $\mu\text{m}$ の範囲とすることがよい。

【0058】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について述べる。なお、以下の実施例中の部および%は特に断らない

限り、重量部および重量%を示す。

【0059】まず、ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体W-1~3、並びにエポキシ変性シリコーンエマルジョンをそれぞれ製造した。

【0060】参考例1（ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体W-1の製造）

p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン 1.5部とオクタメチルシクロテトラシロキサン98.5部を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸 2.0部を溶解したイオン交換水 150部中に加え、ホモミキサーで予備攪拌した後、加圧ホモジナイザーに 30MPaの圧力で 2回通すことにより、乳化、分散させた。この分散体をコンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら358Kで 5時間加熱し、次いで 3時間かけて278Kまで徐冷した後、さらに278Kで24時間冷却した。そして、この分散体を 10%炭酸ナトリウム水溶液により pH7に中和して重合反応を停止させることで、ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体を得た。これを水性分散体W-1とする。

【0061】この水性分散体W-1の378K× 3時間での不揮発分は 36.5%であり、平均粒子径は 260nmであった。さらに、この水性分散体W-1をイソプロピルアルコールで破壊し、ポリオルガノシロキサン系重合体を取り出してGPC測定を行ったところ、重量平均分子量は520000であった。

【0062】参考例2（ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体W-2の製造）

参考例1において、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシランを使用せず、またオクタメチルシクロテトラシロキサンを 100部使用した以外は、参考例1と同様にし、ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体を得た。これを水性分散体W-2とする。

【0063】この水性分散体W-2の378K× 3時間での不揮発分は 36.7%であり、平均粒子径は 262nmであった。さらに、この水性分散体W-2をイソプロピルアルコールで破壊し、ポリオルガノシロキサン系重合体を取り出してGPC測定を行ったところ、重量平均分子量は515000であった。

【0064】参考例3（ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体W-3の製造）

参考例1において、ドデシルベンゼンスルホン酸 2.0部に代えて、テトラデセンスルホン酸ナトリウム/ヒドロキシテトラデカンスルホン酸ナトリウム(=75/25〔重量比〕)混合物（ライオン株式会社製、リボランPJ-400）2部と硫酸 0.4部を使用した以外は、参考例1と同様にし、ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体を得た。これを水性分散体W-3とする。

【0065】この水性分散体Cの378K× 3時間での不揮発分は 36.5%であり、平均粒子径は260nmであった。さらに、この水性分散体W-3をイソプロピルアルコール

で破壊し、ポリオルガノシロキサン系重合体を取り出してGPC測定を行ったところ、重量平均分子量は520000であった。

【0066】参考例4（エポキシ変性シリコーンエマルジョンの製造）

ドデシルベンゼンスルホン酸 2.0部およびイオン交換水 150部の混合液中に、オクタメチルシクロテトラシロキサン 100部を加え、ホモミキサーで予備攪拌した後、加圧ホモジナイザーに 30MPaの圧力で 2回通すことにより、乳化、分散させた。この分散体をコンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセバラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら353Kで 5時間加熱し、次いで 3時間かけて298Kまで徐冷した後、さらに298Kで 5時間冷却した。そして、このエマルジョンに、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン10部とポリオキシエチレン (5)ノニルフェニルエーテル（日光ケミカルズ（株）製、NIKKOL NP-5）5部との混合物を加えて、さらに 3時間攪拌した後、10%炭酸ナトリウム水溶液により pH7に中和して重合反応を停止させることで、エポキシ変性シリコーンエマルジョンを得た。

【0067】このエポキシ変性シリコーンエマルジョンの378K× 3時間での不揮発分は37.5%であり、平均粒子径は 263nmであった。

【0068】実施例1～5、比較例1～5

コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセバラブルフラスコに、表1および表2に示す量の参考例1～3によるポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体 W-1～3、イオン交換水70部、および過硫酸カリウム 0.3部を仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換してから353Kに昇温した。別容器で、イオン交換水30部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩 1.0部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5部、および表1、表2に示す各単量体成分を混合攪拌してプレ乳化物を作り、4時間かけて上述したフラスコ中に滴下した。滴下中は窒素ガスを導入しながら353Kで反応を行った。滴下終了後、さらに358Kで 2時間攪拌して反応を終了させた。その後、298Kまで冷却し、アンモニア水で pH7に調整し、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを得た。なお、ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体と各単量体成分の仕込み量は、表1および表2に示す通りである。

【0069】比較例6

実施例1と同様のセバラブルフラスコに、イオン交換水 70部および過硫酸カリウム 0.3部を仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換してから353Kに昇温した。別容器で、イオン交換水30部、ポリオキシエチレンアルキルフ\*

〔配合組成〕

変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョン（実施例1～5、比較例1～6）

70部

エポキシ変性シリコーンエマルジョン（参考例4）

18部

\*エニルエーテルサルフェートアンモニウム塩 1.0部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5部、および表2に示す各単量体を混合攪拌してプレ乳化物を作り、4時間かけて上述したフラスコ中に滴下した。滴下中は窒素ガスを導入しながら353Kで反応を行った。滴下終了後、さらに358Kで 2時間攪拌して反応を終了させた。その後、298Kまで冷却し、アンモニア水で pH7に調整した。この共重合体エマルジョンと参考例1で得られたポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体W-1とを混合した。各単量体の仕込み量、およびポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体W-1の混合量は表2に示す通りである。

【0070】上述した実施例1～5および比較例1～6で得た各変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの評価を、それぞれ下記にしたがって行った。評価結果を表1および表2にそれぞれ併せて示す。

【0071】〔変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの評価方法〕

(1) ガラス転移温度

20 サンプル約5gをガラス板に薄く引き伸ばし、298Kで 7日間乾燥させて、ポリマーフィルムを得る。そして、得られた乾燥フィルムについて、理学電気（株）製の示差走査熱量分析計（DSC）を用い、昇温速度20K/分、窒素ガス雰囲気、サンプル量20mgの条件下でガラス転移温度（Tg）を測定する。

【0072】(2) グラフト率

グラフト重合生成物の一定量（X）をアセトン中に投入し、振とう機で 2時間振とうし、未グラフトの重合体を溶解させる。次いで、遠心分離機を用いて回転数23000rpmで30分間遠心分離し、不溶分を得る。そして、この不溶分を採取し、真空乾燥機を用いて393Kで 1時間乾燥させ、不溶分重量（Y）を得て、次式によりグラフト率を算出する。

【0073】グラフト率(%) =  $\left[ \frac{(Y) - \{(X) \times (\text{グラフト重合生成物中の(A)成分分率})\}}{(X) \times (\text{グラフト重合生成物中の(A)成分分率})} \right] \times 100$

(3) 粒子径

大塚電子（株）製レーザー粒径解析システムLPA-3000S/3100を用いて測定。

【0074】次に、実施例1～5および比較例1～6で得られた各変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを使用して、以下に示す組成の艶出し保護剤を調製した。

【0075】

19  
3-アミノプロピルトリメトキシシラン  
イオン交換水

20  
2部  
10部  
合計量 100部

このようにして作製した各艶出し保護剤について、評価試験を下記にしたがって行った。試験結果を表1および表2に併せて示す。

【0076】〔艶出し保護剤の試験方法〕

(試験片の作製方法) 基材として、縦 150mm×幅 150mm×厚さ 2~10mmの牛製皮革(基材A)、ベニヤ板(基材B)、カーボン補強SBR加硫ゴム(基材C)およびABS樹脂(基材D)をそれぞれ準備する。そして、これら基材に対してエアガンを用いて艶出し保護剤を吹き付け、一日風乾して保護皮膜を形成させ、試験片を作製する。

(1) 初期特性

(i) 艶出し性

JIS Z8741の光沢度測定方法に準じて、各試験片および未処理基材の60度鏡面光沢を測定する。

【0077】(ii) 耐水性

各試験片を、313Kの温水中に24時間浸漬させた後の表面状態を観察し、以下の評価項目に従って判定する。

◎: 浸漬前と変化なく、良好な耐水性を示す。

○: わずかにくもりが生じるが、全く脱落はない。

△: くもりが生じ、若干の脱落がある。

×: 著しいくもりや脱落がある。

【0078】(iii) 撥水性

各試験片の処理表面に対して、スプレーによって水を噴霧した後の表面状態を観察し、以下の4段階で評価する。

◎: 表面に水滴が全く残らない。

○: 表面に小さな水滴が若干量残った。

△: 表面に大きな水滴が残った。

×: 撥水性が全くなく、表面全体に水が広がった。

(2) 屋外および屋内暴露後の耐汚染性および各特性の持続性

各試験片および未処理の各基材を屋外および屋内にそれぞれ1年間暴露させ、以下の項目について試験評価を行う。なお、比較のために、各試験片および未処理の各基材を別に準備し、食品包装用ラップフィルムで厳重に包装して、冷暗所に保管する。

【0079】(i) 汚れの被り性

暴露した試験片の汚れの被り状況について、同時に暴露した未処理の基材と目視にて比較し、以下の4段階で評価する。

◎: 未処理の基材より汚れの被りが少ない。

○: 未処理の基材と同程度の汚れである。

\*△: 未処理の基材より汚れている。

×: 著しく汚れていて見苦しい状態である。

(ii) 汚れの除去性

暴露した試験片について(i)の評価終了後、ウレタンスボンジを用いて一様に水洗いを行い、その後きれいな綿タオルで水切りを行って、被った汚れの落ちた状態を、同時に暴露した未処理の基材と目視にて比較し、以下の4段階で評価する。

◎: ほとんどきれいに汚れが落ちる。

○: 未処理の基材より汚れが落ちやすい。

△: 未処理の基材と同等の汚れである。

×: 未処理の基材より汚れている。

(iii) 防汚性の持続効果

上記(ii)の試験後の暴露した試験片の汚染状況について、未暴露の試験片と目視にて比較し、以下の4段階で評価する。

◎: 全く汚染されていない。

○: 汚染の程度が少ない。

△: 汚染されている。

×: 著しく汚染されていて見苦しい状態である。

(iv) 艶出し性の持続効果

JIS Z8741の光沢度測定方法に準じて、(ii)の試験後の暴露試験片の60度鏡面光沢を測定する。

【0080】(v) 耐水性の持続効果

上記(ii)の試験後の暴露試験片を、313Kの温水中に24時間浸漬させた後の表面状態を観察し、以下の4段階で評価する。

◎: 浸漬前と変化なく、良好な耐水性を示す。

○: わずかにくもりが生じるが、全く脱落はない。

△: くもりが生じ、若干の脱落がある。

×: 著しいくもりや、脱落がある。

(vi) 撥水性の持続効果

上記(ii)の試験後の暴露試験片の処理表面に対して、スプレーによって水を噴霧した後の表面状態を観察し、以下の4段階で評価する。

◎: 表面に水滴が全く残らない。

40 ○: 表面に小さな水滴が若干量残った。

【0082】△: 表面に大きな水滴が残った。

【0083】×: 撥水性が全くなく、表面全体に水が広がった。

【0084】

【表1】

\*

21

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配合 処 方 ／ 部	A. 樹脂成分	硬質樹脂-1	100	100	100	10	—
		硬質樹脂-2	—	—	—	—	—
		硬質樹脂-3	—	—	—	—	100
	B. 硬化剤	n-BA *1	50	50	50	50	50
		MMA *2	20	0	10	20	20
		ST *3	28	48	30	28	28
		AA *4	2	2	10	2	2
エマルジョン 組成	ガラス転移点(Tg)(K)		288	288	288	288	288
	グラフト率(%)		85	76	75	62	86
	平均粒子径(nm)		290	280	280	250	290
絶 出 し 保 護 剤 の 試 験 結 果	初期	基材	A:B:C:D	A:B:C:D	A:B:C:D	A:B:C:D	A:B:C:D
		60度鏡面光沢	12354243	15424246	11354042	17414249	12354242
	屋 外 暴 露 後	耐水性	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎
		撥水性	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎
	屋 内 暴 露 後	汚れの被り性	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎
		汚れの除去性	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎
	露 後	防汚性の持続効果	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎
		60度鏡面光沢	10353840	13394041	9353740	12343541	10354038
	露 後	耐水性の持続効果	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎
		撥水性の持続効果	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎
	露 後	汚れの被り性	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎
		汚れの除去性	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎
	露 後	防汚性の持続効果	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎
		60度鏡面光沢	12354042	13414245	10353841	15363947	10354041
	露 後	耐水性の持続効果	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎
		撥水性の持続効果	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎

\*1: n-BA=アクリル酸n-ブチル

\*2: MMA =メタクリル酸メチル

\*3: ST =スチレン

\*4: AA =アクリル酸

【表2】



23

24

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
配合処方／部	A 67.44%	100	100	0.5	2000	—	100(10)
	B 32.56%	—	—	—	—	—	—
	n-Ba *1	13	40	50	50	50	50
	MMA *2	0	0	20	20	20	20
	ST *3	85	0	28	28	28	28
エマルジョン	AA *4	2	60	2	2	2	2
	行成濃度(g/l)	343	283	288	288	288	288
	グラフト率(%)	62	42	7	99	3	0
	平均粒子径(nm)	240	200	280	260	220	210
艶出し保護剤の試験結果	基材	A/B/C/D	A/B/C/D	A/B/C/D	A/B/C/D	A/B/C/D	A/B/C/D
	初 60度鏡面光沢	1043/48	1032/36	1034/41	2142/49	1236/342	1335/340
	耐水性	○●●●	×△△△	△△○○	△△△△	△△△△	△△△△
	撥水性	○●●●	×△△△	△△△○	○●●●	○●●●	○●●●
	屋 汚れの被り性	○●●●	××××	○●●○	△△△△	△△△△	△△△△
	外 汚れの除去性	×△△△	××××	××△△	△△△△	△△△△	△△△△
	曇 防汚性の持続効果	×△△△	××××	××△△	××××	××××	××××
	露 60度鏡面光沢	1237/42	612/21	923/37	1334/38	823/28	823/29
	耐水性の持続効果	×△△△	××××	××△△	××××	××××	××××
	撥水性の持続効果	×△△△	××××	×△△△	××××	××××	××××
	屋 汚れの被り性	○●●●	△△△△	○●●○	△△△△	△△△△	△△△△
	内 汚れの除去性	△●●○	×△△△	△△○○	△△○○	△△○○	△△△○
	曇 防汚性の持続効果	○●●○	△△△△	△△△△	△△△△	△△△△	△△△○
	露 60度鏡面光沢	1633/43	823/28	1334/38	1833/39	1123/38	1123/38
	耐水性の持続効果	○△△○	××××	△△○○	△×△△	△△△△	△△△△
	撥水性の持続効果	△△△○	△△△△	△△△○	△△△△	△△△○	△△△○

\*1: n-Ba=アクリル酸n-ブチル

\*2: MMA =メタクリル酸メチル

\*3: ST =スチレン

\*4: AA =アクリル酸

表1に示した結果から明らかなように、実施例1～5による本発明の範囲内の変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有する艶出し保護剤は、本発明の目的とするところの特性を有していることが分かる。

【0085】これに対して、表2から明らかなように、比較例1は(B)単量体成分を構成する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用量が本発明の範囲に満たないため、皮膜の強度・弾性および密着性に劣り、その結果耐摩耗性にも劣る。比較例2は、(B)単量体成分を構成するエチレン系不飽和カルボン酸の使用量が本発明の範囲を超えているため、耐水性に劣る。比較例3は、(B)単量体成分の使用量が本発明の範囲を超えているため、密着性、滑り性、耐摩耗性、耐水性に劣る。比較例4は、(B)単量体成分の使用量が本発明の範囲未満であるため、塗布性、成膜性に劣り、油状の皮膜しか得\*

\*られず、結果的に密着性に劣る。比較例5は、(A)ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体を含まないため、また比較例6はビニル系単量体の共重合エマルジョンとポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体とを単に混合しただけであるため、いずれもグラフト率が低く、皮膜強度と密着性に劣り、その結果耐摩耗性にも劣る。

【0086】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の艶出し保護剤によれば、皮革製品、木製品、ゴム製品、合成樹脂製品等に対して、耐水性、撥水性、耐汚染性、艶出し効果等に優れた皮膜を形成することができ、しかもこれらの特性が長期間にわたって持続することが可能となる。

【0087】

フロントページの続き

(72)発明者 田守 功二

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 加藤 稔

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内